

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-80431

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月27日

B 01 D 53/36
B 01 J 29/06

102

C-8516-4D
A-6750-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 窒素酸化物類の還元方法

⑯ 特 願 昭63-207462

⑰ 出 願 昭54(1979)3月29日

⑱ 特 願 昭54-36339の分割

優先権主張 ⑲ 1978年3月30日 ⑳ 米国(US)㉑ 891503

⑳ 発 明 者 スタンレイ モンテイ アメリカ合衆国ニュージャージー州 スコッチブレインズ
ブローン シルバン レーン 1424

㉒ 発 明 者 ジェラルド マーチン アメリカ合衆国ニュージャージー州 ミドルタウン リリ
ウオルターマン アン プレイス 65

㉓ 出 願 人 エンゲルハート・コー アメリカ合衆国ニュージャージー州 エジソン メンロバ
ポレーションーク (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物類の還元方法

2. 特許請求の範囲

1. 脱ガスをガス状還元剤と混合して約200℃以上の高温において合成ゼオライト状分子ふるい触媒と接触させるとおす脱ガス中に含まれている窒素酸化物類の還元方法であつて、触媒容積当り毎時ガス3000乃至60000容積の空間速度および約700℃以下の温度で、全体にわたり通路がのびている単一体の形状の触媒であり、その単一体はカオリンの単一体を煏焼し煏焼したカオリンの単一体を塩基溶液で処理してその中に合成ゼオライト状分子ふるいを生成させそしてその表面を腐蝕することによりその場で形成した合成ゼオライト状分子ふるいの微結晶より本質的に成り、該分子ふるいの微結晶は塊状の合成ゼオライト状分子ふるいからふるいへと腐蝕された該触媒をもつ無水煏焼粘土の本質的に無定形なアルミナ-シリカ多孔質残渣中の単一体全体にわたり

分布している触媒と該脱ガスを接触させることを特徴とする脱ガス中に含まれている窒素酸化物類の還元方法。

2. 該結晶が該単一体の2~90重量%を占める特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 該結晶がフオージャサイト型ゼオライトより成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 該結晶がZSM-5型ゼオライトより成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該結晶がモルデナイトより成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 該単一体が蜂の巣の形状である特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 該単一体が薄壁蜂の巣の形状である特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 該還元ガスがアンモニアである特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. 該ゼオライトが酸型のものである 特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. 該ゼオライトが遷移金属陽イオンを含有

する 許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、合成ゼオライト状分子ふるい微結晶および無定形アルミナ-シリカ多孔質からなる単一の形状の触媒を用いる廃ガス中に含まれている窒素酸化物類の還元方法に関する。

ゼオライト状分子ふるいは広く触媒用途に用いられている。例えばフオージャサイトおよびZSM-5は炭化水素酸化触媒のよく知られた構造物である。モルデン沸石の様な他の合成ゼオライトは窒素酸化物類をアンモニアで還元する際の触媒として有用である。ゼオライト類は通常微粒高純度結晶として合成される。多くの目的には結晶をシリカ-アルミナゲル、粘土又はそれらの混合物の様な適当なマトリックス物質で結合して耐摩耗性のよい、熱容量の高いまた熱伝導性のよい粒子を形成する必要がある。ゼオライト分子ふるい用結合剤の選定は結合剤が熱的に安定でありかつ組成物粒子中のゼオライト結晶へのガス類又は液体類の通路をつくる必要がある点で限定される。

を用いるならば大きな圧力低下を生じその為触媒粒子の破壊が起る。

拡散限度はまた雰囲気内に放出されたガスから来る好ましくない窒素酸化物類(以後“NO_x”と表わす)の環境的に重要な除去にも関係する。この様な排出ガスの例は内燃機関、燃焼炉等による燃料の高圧燃焼からのものがあり、この場合窒素と酸素は高温で反応して1又は2以上の安定酸化物として窒素を“固定”する。問題のNO_x含有廃ガスはまた硝酸製造、有機商品の硝化および他の同様の性質の操作の様な化学操作によつて発生する。存在しうる種々の酸化物中水と結合して亜硝酸又は硝酸を生成する酸化物が大気汚染の見地から最も重要である。故にNOおよびNO₂除去がNO_x除去法の主目的である。

窒素酸化物類は一般に光化学スモッグの原因と推定されており、一般にNO_x排出はロスアンジェルス盆地の様な光化学スモッグの起り易い地域に特に最小に保つことが望ましく思われている。

NO_x放出の種々の調整法のうち、本発明は特

ゼオライト状分子ふるい触媒又は触媒支持粒子はそれらがガス-油供給原料の流動床接触分解の様な流動床操作に使われる場合微小球形で供給される。一般に粒子が残余炭化水素の水蒸気分解又は水蒸気処理の様な固定床操作に使われる場合は粒子は1/16インチ(1.59mm)又はそれ以上の円筒又は球形である。

ガス相反応は大きな空間速度で行なわれ、重質油の液相反応はしばしば拡散を限定する、即ち触媒粒子の外部のみが利用される。したがつて固定床円筒又は球状触媒中の金属中毒研究は油分子がしばしば触媒粒子の表面から僅か約1/120インチ(0.21mm)迄浸透すると示している。この拡散限度はグスタフソンの米国特許第3966644号の加熱油脱硫対容量の外面との比の相対活性度の関係曲線図によつて示されている。曲線の外挿データによつて直径1/84インチ(0.40mm)粒子は1/16インチ(1.59mm)又はそれ以上の粒子よりもずっと活性であることが示されている。しかし直径1/84インチ(0.40mm)粒子

にNO_xを環境に害にならない窒素と水に還元することに関する。

我々の最良知識に対して、ゼオライト結晶が多孔性熱安定性マトリックス中に均一に分布している固体状の多数路をもつ単一ゼオライト状触媒又は吸着剤が拡散問題および圧力低下問題を軽減できることを従来技術は認めずにいる。英国特許第1441448号は特に石油炭化水素類分解用触媒としてゼオライト結晶で表面被覆された條の条状固体の使用を記載している。この特許はゼオライトが多孔質マトリックス中に埋まり又は分布しそれにより活性ゼオライト結晶の取扱使用中摩耗による損失を最小としながら結晶への通路を与える触媒組成物については発表していない。

煆焼粘土、特にカオリン粘土からのゼオライト合成はよく知られている。例えばメタカオリン(約1200乃至1500°Fの温度で煆焼されたカオリン粘土)は水酸化ナトリウム溶液と反応してナトリウムゼオライトAを生成することは知られている。カオリンが更にきつい条件、例えば17

00乃至2000°Fで煅焼された場合それは水酸化ナトリウム溶液と反応して、少量のメタカオリンがあるとよいが、炭化水素転化操作に有用なフオーゼサイト型ゼオライトを合成することも知られている。ハーデンら出願の米国特許第3335098号、3338672号、3367886号、3367887号、3391994号、3433587号、3503900号、3406594号、3647718号、3657154号および第3663165号を参照されたい。これらの特許の方法において合成フオーゼサイト型ゼオライトは粉体又は流体組成物又はペレット化粒子のいずれかとして結晶化されている。

ハウエルらの米国特許第3119660号によれば予めつくられたメタカオリン又はメタカオリンとゼオライトAとの混合物を苛性液と反応させて100%ゼオライトAを生成している。反応混合物に可溶性シリカ源を加えてゼオライトX又はゼオライトYをペレット等の構成成分として生成している。

特許に記載の発明実施においてゼオライト生成に必要な殆どどの試薬は加えられ基質と共につくられたものでない。支持体は単にゼオライト層で被覆されるので生成物中に入るゼオライトの有効量は限られる。本発明の方法はゼオライトが基質全体によく分布しこのゼオライトへのよい接近性が得られる。更に米国特許3730910号に論議されているゼオライトの基質との結合問題は本発明のその場で生成される方法においては起こらないのである。

コールらの米国特許3468815号は基質が先ずアルミナで被覆される方法に関する。次いでシリカと苛性液を加えてアルミナ被覆支持体と反応させてゼオライトを生成する。この特許と本発明の方法差違は上記米国特許3730910号について述べた処と同様である。

シュワルツの米国特許3244643号によれば多孔質基質にゼオライト生成性溶液を含浸させた後ゼオライトを孔内で晶出させるのである。この方法は本発明の方法と異なり、明らかに実質的

リーバらの米国特許4007134号は清涼飲料の炭酸飽和に押出したゼオライト状体の塊状体の使用を記載している。塊状体は40%以上のゼオライトを含み、好ましくは粘土のな知られた結合剤と共に予めつくったゼオライト状分子ふるい結晶を押出した後それを煅焼し構造物を硬化して製造する。ゼオライト状分子ふるい結晶を高温で煅焼すれば熱安定性を失なうことはよく知られている。高温は粘土結合剤をかためるにはよいが、米国特許4007137号の火をとおさぬ塊状体の構造物中にゼオライトがあると例えば1700°F又はそれ以上の高温使用ができなくなる。この程度の温度は触媒又は触媒支持体の種々の用途に要請される大きな強度を保つに必要である。この操作限度は本発明の方法の実施によつて避けられる。

アルバースらの米国特許3730910号は種々の基質上のゼオライト形成に関し記載している。この特許中塊状の基質について言及されているが、基質の特定例は繊維と小球に限定されている。更に

量の大孔をもつ基質にゼオライト生成に要する試薬を加える必要がある。この様な多孔性をもつ塊状の構造物の形成は期待し難いだろう。

基質上にゼオライトを結合させる方法はブレイスウエイの米国特許3697446号に記載されている。

排出NO_xを還元する方法は種々研究され報告されている。大気汚染物を液状又は固体薬剤と反応させ又は薬剤で吸収することが提案されているが、消費薬剤の廃棄問題が生ずる。NO_xは種々の還元剤、例えば1酸化炭素、水素およびアンモニアと反応し大気中に放出するに無害な薬剤となることはわかっている。例えばアンモニアはNO_xと正常状態で反応して悪影響なく自由放出できる窒素と水になる。

1974年6月10日デンバーにおける大気汚染調整協会会議においてトマスとベンスは“ゼオライト触媒上のアンモニアによるNO_x還元”と題する報文上でゼオライトにより接触されたアンモニアによるNO_x還元を報告している。トマス

らの用いた特殊触媒は水素モルデナイトであつた。

このゼオライト触媒は押出したペレットの形で実質的な圧力低下を生ずる床に使われている。燃焼炉の様な固定装置における床をととしての圧力低下は煙突によつて与えられた通風の減少となる。流動装置、自動車等において床圧低下は機関排気に背圧を与えて内燃機関の効率低下となる。自動車排気中の1酸化炭素と未燃焼炭化水素の酸化用ペレット白金触媒の同じ影響は耐火性支持体の「単一体條の巢」構造物に金属を応用して避けられた。単一体條の巢構造物上の金属もまたNO_x還元用に提案されている。ゼオライトの條の巢耐火物表面への同様の応用は白金と比較し比較的脆いゼオライトのガスおよび含まれている飛散灰又は他の固体による摩耗の問題が起る。

本発明は條の巢状に全体にわたり小径がのびている単一体で、無水燐鉬粘土の単一体からその場で(in situ)形成された合成ゼオライト状分子ふるいの微結晶をもち、分子ふるいの結晶は無水燐鉬粘土の本質的に無定形なアルミナ-シリカ多孔

いへと通じる拡散路となる孔を形成する様それからシリカを浸出する迄脱水カオリン粘土と溶液とを反応させることより成るカオリン粘土から触媒又は触媒支持体を製造する方法に関する。

本発明は更に蒸ガスをガス状還元剤と混合して約200℃以上の高温において合成ゼオライト状分子ふるい触媒と接触させてとし、触媒容積当りガス3000乃至60000容積の空間速度および約700℃以下の温度で、全体にわたり通路がのびている単一体の形であり、その単一体はカオリンの単一体を煏焼し煏焼単一体を塩基溶液で処理してその中にゼオライト状分子ふるいを合成しましたその表面を腐蝕することによりその場で形成した合成ゼオライト状分子ふるいの微結晶より本質的に成り、また分子ふるい結晶は埋つている合成ゼオライト状分子ふるいからふるいへと腐蝕された拡散路をもつ無水燐鉬粘土の本質的に無定形なアルミナ-シリカ多孔質溶液中の単一体全体にわたり分布している様な触媒とガスを接触させることより成る蒸ガス中に含まれている窒素酸化

物質溶液中の単一体全体に分布しており、単一体は分布した合成ゼオライト状分子ふるいからふるいへと腐蝕拡散路(etched diffusion paths:ここで腐蝕とは化学試薬の腐蝕作用によつて生ずるパターンと同義であり、エッチングの意味である)をもつ様な単一体形の硬質触媒、触媒支持体又は吸着構造物に関する。

本発明はまたカオリン粘土を熱分解性有機結合剤と混合して室温において自己支持性である混合物をつくり、その混合物を加熱して押出可能な混合物とし、混合物がダイを出て自己支持性で多数通路をもつ単一体を形成しうる様にダイから押出し、単一体を加熱して有機結合剤を揮発させ単一体を約1700乃至2000°F(927乃至1093℃)の温度に焼いて上記カオリン粘土を脱水し本質的に無定形なシリカ-アルミナ物質に転化し、上記単一体を本質的に水酸化ナトリウム等の塩基より成る水溶液に浸漬しかつ水和したゼオライト状分子ふるい結晶が単一体中その場で生成しまた単一体中のゼオライト状分子ふるいからふる

物質の還元法を提供するものである。

本発明の他の形態は予めつくつたカオリン粘土條の巢構造物を塩基水溶液と反応させて合成させることによる予め形成した煏焼條の巢構造物間のゼオライト状アルミノけい酸塩分子ふるいのその場での合成法よりなる。合成中実質的シリカおよび(又は)アルミナは予めつくつた條の巢構造物から塩基溶液により浸出される。これによつて合成中に適当な拡散が得られ、次いで最終触媒組成物の無定形アルミナ-シリカ成分中に望ましい多孔性が与えられる。好ましい実施形態において予め形成された條の巢構造物は融剤のない本質的にカオリンより成る緑色多数通路をもつ単一体(條の巢の様な)を約1700乃至2000°F(927乃至1093℃)の温度範囲で煏焼して成る。この煏焼工程は予め形成した條の巢構造物に優秀な機械的強度を与えるのでうすい壁の條の巢が生成された場合でさえゼオライト合成中崩壊することはない。最も高温煏焼はゼオライト化した條の巢構造物の優秀強度と熱水安定性を保証し

フオージヤサイトZSM-5の様のゼオライト合成に必要である。

本発明はゼオライト触媒の存在におけるアンモニア、1酸化炭素又は他の還元性ガスとの反応による知られたNO_x還元法応用の改良法を提供するものである。したがって本発明の目的は上記反応用であり、圧力低下が小さく、比較的脆いゼオライトを腐蝕性作用にさらすことなく単一体條の集構造物にみられる飛散灰による目づまりがない、物理的計上のゼオライト触媒を提供することにある。単一体が粘土中のゼオライト分散物を押し出し焼成してセラミック條の集を形成して製造された場合にある様に接触活性および反応体への接近可能性についてゼオライトは損なわれることの無いのが本発明の重要な特徴である。先の場合には拡散性はゼオライト周囲の固定マトリックス物質によつて限定されたゼオライトは焼成工程で熱分解を受ける。

このゼオライト触媒は耐火物中にゼオライトが埋まっている単一体條の集又は多孔状の新規耐火構

條の集体は変性性、可溶性および又は熱分解性形成助剤のみを含むべきである。熱可塑性有機成形剤単独又は溶剤との混合物を用いる條の集形成法が便利である。

緑色條集構造物を生成するに適した1方法はラングレイらの英国特許1371082号に記載されている。この特許によれば粘土の様な無機材料先駆物質とワックスの様な熱可塑性成形剤より本質的に成る配合物をつくる。この配合物は高圧において固体であり高温で流体である。この混合物をあたためながら平面において條の集体のプリント(層)を区切るスタンシルをとおしてゴムローラーで押出す。順次にプリントを重ねて立体條の集をつくりそれを焼いて熱可塑性成形剤を除去する。事実上これは不連続押出物であり、薄壁條の集、例えば平方単位当り200乃至300の通路をもつた條の集構造物を生成するに便利な方法である。條の厚さは相当の範囲にわたり変る。例えば1/4インチから1フート又はそれ以上どんな高さの條の集構造物も製造できる。

造物によつて腐ガス処理用に利用できる。本発明による特殊構造物はガスが容易に耐火物をとおし拡散して埋まっているゼオライトの処で接触転化され反応生成物が腐ガス転化の使用に必要な高空間速度で使用出来る様な速さで表面に拡散する様に製造操作中の工程によつて腐蝕される。埋まっているゼオライトをもつ高拡散耐火構造物は通路を形成する薄壁と接触してガスが自由に流れる平行路をもつので小さな圧力低下を示す。

セラミック條の集構造物を生成する従来法は本発明の実施に使用できる。しかし有害な不純物を含むであろうタルクまたは鉱物質(カオリン粘土又はメタカオリン以外の)様な助剤を混入する必要のない形成法をえらぶことが好ましい。一般にアルカリ炭又はアルカリ土族化合物の様な融剤は焼成工程中粘土成分と反応しそれによつて條の集体中の焼成粘土と反応媒質中のアルカリとの望ましいあとの反応を妨げるので、これらの融剤(フラックス)はグリーン(つまり焼成前の)條の集体生成には使用混合物から除外される。故に緑色

ジョンソンの米国再発行特許第27747号に記載の様なひだ付け法も使用できる。ひだ付けの1方法はセラミック粉末を有機結合剤を使ってテープにつくる。テープを室温で條の集構造物に形成しそれを過熱して結合剤を焼いてセラミックを焼結させる。本発明の実施においては下記する様に焼結は避けられる。最終加熱中に除去できる一時的な有機担体もひだ付け法に有用である。

英国特許1142800号に記載の様な高圧押出法も使用できる。他の適当する方法はサージェイの米国再発行特許28195号およびバグレイの米国特許3837783号に記載されている。

使用する條の集形成装置に関係なく水和カオリン粘土と一時的結合剤よりなる自己支持性緑色條の集構造物は1700乃至2000下(927乃至1093℃)で粘土の脱水に充分の時間煆焼される。熱処理は落ち込み、き裂および融合を避ける様調節しなければならない。通常熱処理は単一体の温度を漸次に上げて揮発させ一時的結合剤を燃焼させ最後に望む高温に上げる。この時点で置

度を上記水準に保つ。

熱処理中水和カオリン粘土は約1350下(738℃)に過熱された場合脱水を伴う特徴的カオリン脱熱をおこす。つづいてできたメタカオリンが約180下(982℃)に過熱されると特徴的発熱反応をおこす。

予めつくった蜂の巣構造物をフォージヤサイト、モルデナイト又はZSM-5の様な接触的に適合するゼオライトの合成に便利である様な状態又は条件に転化する為1700下(927℃)の温度に焼鈍することが重要である。もしシリカ源泉、例えばけい酸ナトリウムを反応体として追加使用しなければ、1350下(738℃)の様な低温は一般にゼオライト合成をA型ゼオライト生成に限定するだろう。(米国特許2882243号)。更に1700下(927℃)又はそれ以上の温度は低温、例えば1350下(738℃)で得られる蜂の巣構造物よりも相当強いものの生成となる。これに反して約2000下(1093℃)以上の温度は先駆物質蜂の巣構造物中の成分の塩基性溶

の巣構造物内で結晶生成がおこるに充分な時間行なわせる。フアウジヤス石合成の場合高温晶出前に低温(老化工程)工程がある。ゼオライトは水和形で晶出する。

ゼオライト化した蜂の巣構造物はX-線回折により換べた場合結晶性ゼオライト約2乃至90%、好ましくは10乃至85%を含む。蜂の巣構造物が多孔性非ゼオライト性アルミナ-シリカマトリックス成分によつて与えられる機械的強度および拡散性を欠くので蜂の巣構造物のゼオライトへの完全転化は避けるのである。

合成後構造物は合成の結果存在する陽イオンをより好ましい陽イオンと代える為既知の方法でイオン交換処理を行なわせる。例えばアンモニウム塩、アンモニウムと粘土塩類又はアルカリ土金属塩類を用いイオン交換によつて交換性ナトリウムを1%又はそれ以下に減少させる。構造物中の通路が液体交換媒質の通路となり非ゼオライト構成成分が液をゼオライト結晶へ拡散させることにより交換が行なわれる。同様に単一は濾過によ

蜂との反応性に対し一般に有害なシリカおよび(又は)アルミナ相の再結晶となる。故に焼鈍した蜂の巣構造物は普通のX-線回折法で換べた場合無定形又は本質的にそれであることが好ましい(前記ハイデンらの特許参照)。

ゼオライト合成に有用と知られている塩基にはアルカリ金属水酸化物類、アンモニウム塩基類、およびそれらの混合物があり、本発明の実施に使用できる。塩基又は塩基類混合物は水に溶解し溶液は少なくともゼオライト化する蜂の巣構造物を被覆するに充分な量で加えられる。合成されるゼオライトによつてシリカおよび(又は)アルミナの可溶性源泉を水性反応媒質に加えてもよい。一般に2乃至15重量%の水溶液を使用する。焼鈍した予め生成した蜂の巣構造物中の $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ に対しアルカリ(および/又はアンモニウム酸化物)の置む比率とする為調節する濃度はもちろん蜂の巣構造物内で合成されるゼオライトおよび塩基溶液濃度によつて変る。

一般に反応は大気圧又は加圧のもとで高温で蜂

つて容易に液から容易に分離される。粉末ゼオライトの交換および濾過における問題は避けられる。

ある場合イオン交換をうけた結晶化構造物はイオン交換、含浸又はそれらの組合せにより混入される接触活性金属又は金属化合物、例えば白金の支持体として使われる。

結晶をもつ構造物のイオン交換は前記従来技術に記載のとおり NO_x 還元に対し遷移金属の知られた性質又はゼオライトの水素型を利用する様に行なうことができる。

次の実施例は本発明の実施方法を例証するものであるが、特許請求の範囲以外の特定形態に限定するものと考えべきではない。

実施例中の予備形成蜂の巣体は SiO_2/Al_2O_3 モル比2.5の高純度カオリン粘土949部を粘土粒子を疎水性とする為のシランY-91879.8部で予備処理してつくった。処理粘土を乾燥し、これにステアリン酸314部、ギルソン石34部、酸性レシチン湿潤剤4.1部およびエチルセルロース2.6部の混合を加え158乃至176下

(70乃至80℃)に加熱した。粘土混合物を30分間攪拌した後ラングレイの英國特許第1371082号に記載の方法により140下(60℃)の温度でステンシルをとおし押出した。この形成後蜂の巣構造物を水中で固化し毎分0.20下(0.11℃)の割合で温度を527下(275℃)迄上昇しその温度に2.5時間保って有機物を焼いた。次いで蜂の巣構造物を1800下(982℃)で2時間焼した。この構造物は平方インチ当たり通路225をもち、壁の厚さは0.02インチ(0.5mm)、長さと直径はそれぞれ2インチ(5cm)および2.5インチ(6.3cm)であつた。

1実施例においてZSM-5ゼオライトを含む本発明の単一体を製造した。焼した予備形成蜂の巣体39.3g、NaOH7.0g、テトラ-n-プロピル臭化アンモニウム45gおよび水210mlをバイレックス内張したオートクレーブ中に投入した。混合物を攪拌せず275下で6日間加熱した。蜂の巣体を取り出し水洗乾燥した。その

27°、20ピークを示し生成物は合成結晶性フオージャサイト29%含んでいた。これはフリーマンとスタマイヤースの単位セル大きさとSiO₂/Al₂O₃の相関曲線を用いX-線で検べた場合SiO₂/Al₂O₃比3.3をもつていた。

更に他の実施例において、500ml樹脂蓋に焼した蜂の巣体41g、NaOH21gおよび水141mlを加えた。混合物を攪拌せず180下(82℃)で5.5時間ねかせた後容器に水100mlを加えて稀釈して結晶化をおくらせた。混合物を180下(82℃)で更に17.5時間加熱した後蜂の巣体を取り出し水洗乾燥した。X-線回折試験により生成物はSiO₂/Al₂O₃比3.9をもつ合成結晶性フオージャサイト18%を含むことがわかつた。

本発明の代表的ゼオライト化生成物はX-線分析により合成結晶性フオージャサイト8%を含むとわかつた。科学分析によれば構造物はSiO₂36%を含んでいた。焼した予備形成蜂の巣体はSiO₂約54%を含んでいたので、カオリン

一部を摩砕してX線回折試験した如インタープレーナー面間隔11.15Å、10.01Å、5.56Å、3.82Å、3.64Åおよび2.98Åにそれぞれ対応する20ピーク8.1°、9°、16°、23°、24°および29.4°を得てこの物質がZSM-5 29%よりなることを示した。このピーク強度を米国特許3702886号の実施例23によりつくつたZSM-5のそれと比較してゼオライト量を推定しZSM-5 95%と結論した。他の第4級アンモニウム塩基(この分野で知られている)を代替使用すれば他種のZSM型ゼオライト、例えばZSM-11および12が生成できる。

他の実施例において、合成結晶性フオージャサイトを含む蜂の巣単一体を製造した。500ml樹脂蓋に焼した蜂の巣体51g、NaOH21gおよび水141mlを入れ混合物を攪拌せず100下(38℃)で6時間ねかせた後180下(82℃)に16時間加熱した。得た生成物を水洗乾燥した。X-線回折試験は8.1°、16°および

中に初めからあつたシリカの実質パーセントは晶出中に蜂の巣体から浸出されたものである。蜂の巣体は窒素等圧力により測定した場合直径100Åより小さい孔中に0.12cc/gを含むとわかつた。

他の実施例において、オートクレーブ中に焼した蜂の巣体42g、NaOH8gおよび水215mlを加え混合物を257下(126℃)で3日間加熱し更に284下(140℃)で4日間加熱した。生成物を水洗乾燥しX-線回折試験をした。インタープレーナー面間隔13.4Å、6.49Å、4.50Å、3.98Å、3.42Åおよび3.15Åにそれぞれ対応する20ピーク10.0°、13.6°、19.8°、22.3°、26.1°および27.9°は100%H-モルデナイトを推定されるゼオロン900試料と比較してモルデナイト量約30%であることを示した。

上述のとおり本発明のゼオライト化蜂の巣構造物は広範な接触用途および吸着用途に有用である。特に、好ましい実施態様は、ゼオライトとして含

成モルデナイトをもつ蜂の巣構造物でこれはとりわけ窒素酸化物類のアンモニウムによる還元触媒として有用である。

本発明の触媒を廃ガス中の NO_x 還元を用いる場合、還元剤がアンモニアであれば酸型ゼオライトをもちいることが普通好ましい。1酸化炭素が還元剤である場合は繊維金属型ゼオライトが好ましい。ゼオライトの選択は処理される廃ガスの性質による。高酸性環境に対してはより耐酸性ゼオライト、例えば約30以上の高シリカ/アルミナ比をもつモルデナイトおよび種々のゼオライトZSM-5がより安定と思われる。

空間速度は時間当たり触媒容積当り処理ガス容積約3000以上の範囲である。空間速度6000においては効率は著しく低下する。処理温度は広範囲に変えることができ、一般により熱効率が得られる様設計したガス流方向の装置換算に便利な位置に NO_x 転化器をおいて行なう装置の換算パラメーターに合う様選ばれる。処理温度はゼオライトの結晶性構造を損なう様な温度以下およ

び NO_x 転化器から出る窒素の熱固定をおこす様な温度以下の温度がよい。殆んど装置に対し約800℃迄の温度が有効であるが、ゼオライトが水蒸気を含む高温に敏感なので多量の水分を含むガスはより低い温度を必要とする。高シリカゼオライトは10%水蒸気においてさえ約700℃迄の温度に安定とわかつている。どの場合においても温度は望む反応を促進するに充分な温度、約200℃以上を必要とする。

ゼオライト安定性に基づく上記以下の温度なら一般に好ましい。廃ガスと還元剤の殆んど組成に対する処理温度は500℃以上でよい。還元剤としてアンモニアを用いる場合温度は500℃以下、好ましくは約400℃以下に調整する必要がある。

本発明の実施において、適当する還元性ガス、アンモニア、1酸化炭素、水素等は反応器に入る廃ガス流中にガスと共に存在する還元剤(例えば1酸化炭素)が望む NO_x 還元に必要な化学量論的量とほぼ等しくなる様な量で加える。

特に好ましい実施態様はゼオライトとして合成モルデン沸石を含み、S.L.カーターらの米国特許3895094号に記載の様なアンモニアによる窒素酸化物還元の触媒として有用な蜂の巣構造物である。この特許によれば種々の工業(例えば石炭火力発電所又は硝酸工場)廃ガス中の窒素酸化物類はアンモニアにより選択的に還元されて窒素と水になる。痕跡から10%迄の酸素、痕跡から2%迄の硝酸、および痕跡から2%迄の2酸化窒素を含むガス組成物を処理するに少なくとも8人の有効直径をもつ実質的に均一な内部結晶性孔をもつ耐酸アルミノけい酸塩分子ふるい組成物、ほぼ化学量論的モル量のアンモニアおよび200℃乃至300℃の温度が使われた。この特許は60000 W H S V (時間当たり触媒立方フット当りの標準状態ガスの立方フット)(1時間当たり触媒1 cm^3 当りのガスの cm^3 の換算値も同一)において操作したが、好ましい空間速度は3000乃至30000である。事実実施例において、15000では96% NO_x 還元(操作前6520

ppmが操作後260ppm)が得られたが、40000においては効率損失が発見された。(量的データなし)。モルデナイト含有蜂の巣状触媒を使用すれば長い反応容器を使わずとも高い空間速度を行なうことができる。平方インチ当りより多くのセルをもつ蜂の巣構造物を使うことによつて物質移動限界を打破できる。したがつて圧力低下は殆んどおこらず反応器設計における大きな弾力性ができる。

更に火力発電所 NO_x 還元装置においてよく起る問題には固定触媒床に粒状物質(即ち飛散灰、炭素)がつまる問題がある。蜂の巣構造物のこの様な粒状物質による影響は小さい。

特許出願人 エンゲルハート・コーポレーション
代理人 弁理士 小田島 平 吉

